

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR2005/002973

International filing date: 08 September 2005 (08.09.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0071586
Filing date: 08 September 2004 (08.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 05 October 2005 (05.10.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office

출 원 번 호 : 특허출원 2004년 제 0071586 호
Application Number 10-2004-0071586

출 원 일 자 : 2004년 09월 08일
Date of Application SEP 08, 2004

출 원 인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.

2005 년 09 월 30 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2004.09.08
【발명의 국문명칭】	(메타)아크릴 시럽의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Method for producing an (meta)acrylate syrup
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	조인제
【대리인코드】	9-1999-000606-6
【포괄위임등록번호】	2002-060700-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이재관
【성명의 영문표기】	LEE, Jae Gwan
【주민등록번호】	740424-1228323
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 390-9번지 302호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김노마
【성명의 영문표기】	KIM, No Ma
【주민등록번호】	670104-1018335
【우편번호】	305-340
【주소】	대전 유성구 도룡동 우성아파트 101-101
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 장석기

【성명의 영문표기】 CHANG, Suk Ky

【주민등록번호】 600325-1173215

【우편번호】 305-721

【주소】 대전광역시 유성구 신성동 럭키하나아파트 106-701

【국적】 KR

【취지】 특히법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대

리인

조인

제 (인)

【수수료】

【기본출원료】 0 면 38,000 원

【가산출원료】 17 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 38,000 원

【요약서】

【요약】

본 발명은 괴상 중합에 의해 (메타)아크릴 시럽을 제조하는 방법에 있어서, (메타)아크릴계 에스테르 단량체, 연쇄이동제, 디아실계 과산화물 개시제 및 상기 디아실계 과산화물 개시제에 대해 0.5~3.0 몰비의 3급 아민계 조촉매를 사용하고, 50~80°C에서 중합반응을 개시하는 것을 특징으로 하는 (메타)아크릴 시럽의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 의한 (메타)아크릴 시럽 제조 방법은 괴상 중합시에도 반응이 폭주되지 않고 분자량 조절이 용이하며 교반 불량이 없이 고분자량 (메타)아크릴 시럽의 형성을 가능하게 한다.

【색인어】

괴상 중합, (메타)아크릴 시럽, 디아실계 과산화물 개시제, 3급 아민계 조촉매, 최고발열온도

【명세서】

【발명의 명칭】

(메타)아크릴 시럽의 제조 방법{Method for producing an (meta)acrylate syrup}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 (메타)아크릴 시럽의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 괴상 중합시에도 반응이 폭주되지 않고 분자량 조절이 용이하며 고분자량의 아크릴 시럽 형성이 가능한 (메타)아크릴 시럽의 제조 방법에 관한 것이다.

<2> 종래로부터 (메타)아크릴계 수지 조성물은 투명성이 우수하고 그 경화물은 각종 기재에 대한 점착력 조절이 용이하기 때문에, 각종의 점착 시트(sheet), 보호 코트(court)막, 점착제 등 여러 용도에 사용되고 있다. 여기에서 각 용도에 따른 재료들이 고기능화함에도 그 중합방법에 있어서 용액 중합, 에멀젼 중합 및 혼탁 중합으로는 잔류물 제거에 많은 에너지가 들 뿐 아니라 고기능의 발휘가 어려웠으며 환경에 대한 부하도 컸다. 이에 따라 용매의 존재 없이 중합을 실시하는 괴상 중합이나 광중합으로 (메타)아크릴 시럽을 제조하는 추세에 있다.

<3> 이러한 괴상 중합이나 광중합의 실시에 있어 최대의 난점은 발열을 분산시킬 용매가 없기 때문에 반응기 온도의 제어가 어려워 반응의 폭주 가능성이 높다는 것

이다.

<4> 먼저 일반적인 회분식 반응기에서의 괴상 중합의 실행에 있어서는, 용매가 존재하지 않기 때문에 열전달이 어려우며, 전환율의 증가에 따른 점도의 급격한 상승으로 인해 생성된 라디칼의 정지반응이 감소되어, 결국 부분적인 겔 형성등과 같은 현상이 일어나며 불균일한 수지를 얻기 쉽다.

<5> 이러한 열교환과 점도 상승의 어려움을 극복하고자 반응기의 형태를 반회분식이나 연속식, 플러그 플로우의 형식으로 바꾸어 개선하는 형태의 보고가 있어 왔다. 일본 특허공개공보 소40-003701호, 일본 특허공개공보 평11-255828호, 일본 특허공개공보 2000-159816호에서는 이러한 연속중합 방법을 사용하며 고온에서 중합을 실시하고 있다. 하지만 이러한 반응기에서의 중합은 반응기 자체가 고가일 뿐만 아니라, 유틸리티의 가격도 만만치 않아 경제적으로 부담이 되며, 대량 소품종 생산에는 적합하나 소량 단품종 생산에는 불리하다는 문제점을 가지고 있다.

<6> 이에 회분식 반응기를 이용하여 반응 조건들을 최대한 온화하게 하여 중합을 실시하는 방법이 공개되어 있다. 이는 반응계의 온도를 일정 수준으로 유지하며, 반응계의 전환율 내지 점도가 일정 수준에 이르렀을 때 중합을 강제로 정지하는 방법이다. 그 중합정지의 방법으로 일본 특허공개공보 평1-011652호에서는 중합금지제의 투입에 의한 정지방법이, 일본 특허공개공보 평9-067495호에서는 단량체 투입에 의한 급랭 등의 정지방법이 공개되어 있다. 하지만 이와 같은 중합 방법은 반응 후반부에 나타나는 점도의 상승이 크고, 반응종료시점에 따라 물성 차이가 생기며, 얻어진 시럽 내에는 중합개시제가 잔존하기 때문에 저장안정성이 나쁘다는 등의 단

점을 지니고 있어 원천적인 해결 수단이 되지 못한다.

<7> 이에 회분식 반응기를 이용하되 폭주되는 일이 없으며 분자량 조절이 잘 이루어지는 방안에 대한 보고가 많이 있어 왔다.

<8> 먼저 실질적으로 개시제를 사용하지 않아 반응의 폭주시킨 일이 없이 괴상중합을 실시한 예가 있다. 일본 특허공개공보 2001-031709호에서는 티올기를 가지며 수산기를 가지지 않는 화합물과 수산기를 가지며 티올기를 가지는 화합물을 사용하였으며, 또한 일본 특허공개공보 2001-302705호에서는 티올기와 카르복실기 모두를 가지는 화합물을 사용하여 실질적인 개시제의 존재 없이 괴상중합을 실시하고 있다. 하지만 개시제의 존재 없이 열적으로 발생한 라디칼의 전이를 통해 반응이 이루어져 반응이 매우 느리기 때문에 비교적 고온에서 반응을 실시하여야 하고 중합효율이 낮은 문제점이 있었다.

<9> 또한 반감기 온도가 낮은 개시제를 이용하는 경우가 있다. 일본 특허공개공보 2000-313704호에서는 10시간 반감기 온도가 41°C이하인 중합 개시제 0.0001~0.5 중량부 범위 내의 양을 사용하여, 반응온도 20~80°C에서 자기 발열을 이용하고, 반응물의 최고발열온도를 100~140°C의 범위에 도달시켜 10~50%의 중합율을 갖는 아크릴 시럽을 합성하고 있다. 이러한 방식의 중합은 자기 발열을 이용하기 때문에, 반응 초기에 매우 급격한 라디칼의 농도 증가가 수반되어야 소기의 목적을 달성할 수 있다. 반응초기에 급격히 증가된 라디칼의 농도는 전환율의 급격한 상승과 최고발열온도를 나타내지만, 그 이후 개시제의 대부분이 소모되었기 때문에 반응이 안정화 되며 폭주하는 일이 없는 것으로 판단된다. 하지만 저온의 반감기 온도를 가진

개시제들의 취급과 보관이 매우 까다롭기 때문에 주의를 요한다.

<10> 한편 비교적 고온의 반감기 온도를 가지는 개시제를 단독으로 발열 방임 종합에 사용할 경우, 반응 초기의 급격한 라디칼 농도의 증가를 일으키기 위해서는 초기 반응온도가 고온(개시제의 10시간 반감기 온도 + 약 20°C)으로 맞춰지는 것이 필요하다. 하지만 이러한 고온의 초기 반응온도는 반응계의 최고발열온도가 높게 나타나도록 하기 때문에, 폭주의 가능성성이 높아지고 안정적인 괴상 시럽의 제조가 어려워지는 문제점이 있었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<11> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 괴상 중합시에도 반응이 폭주되지 않고 분자량 조절이 용이하며 고분자량 (메타)아크릴 시럽의 형성이 가능한 (메타)아크릴 시럽의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성】

<12> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 괴상 중합에 의해 (메타)아크릴 시럽을 제조하는 방법에 있어서,

<13> a) (메타)아크릴계 에스테르 단량체 100중량부;

<14> b) 연쇄이동제 0.005~5중량부;

<15> c) 디아실계 과산화물 개시제 0.0001~1.0중량부; 및

<16> d) 상기 c)에 대해 0.5~3.0 몰비의 3급 아민계 조촉매

<17> 를 사용하고, 50~80°C에서 중합반응을 개시하는 것을 특징으로 하는 (메타)

아크릴 시럽의 제조방법을 제공한다.

<18> 본 발명의 제조방법에 사용되는 상기 (메타)아크릴계 에스테르 단량체는 특히 한정되지 않고, 일반적으로 사용되는 것을 이용할 수 있다. 이와 같은 (메타)아크릴계 에스테르 단량체에는 탄소수 1~12의 알킬기를 가지는 (메타)아크릴계 에스테르 단량체와 이 단량체와 공중합이 가능한 극성 (메타)아크릴계 에스테르 단량체를 들 수 있다. 더욱 상세하게는 메틸(메타) 아크릴레이트, 에틸(메타) 아크릴레이트, 프로필(메타) 아크릴레이트, 부틸(메타) 아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타) 아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

<19> 한편 상기 (메타)아크릴계 에스테르 단량체와 공중합이 가능한 극성 단량체로는 (메타)아크릴산, 말레인산, 푸마르산 등의 카르복실기를 함유한 단량체나, 하이드록시(메타)아크릴레이트, 하이드록시(메타)메틸아크릴레이트, 하이드록시(메타)에틸아크릴레이트, 하이드록시(메타)프로필아크릴레이트, 하이드록시(메타)부틸아크릴레이트 등의 하이드록시기를 함유한 단량체, 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 글리시딜기를 함유한 단량체, 아크릴 아미드 등의 아민기를 함유한 단량체 등을 들 수 있다.

<20> 또한 여기에 제 3의 불포화 단량체로서 스티렌, 벤조일(메타) 아크릴레이트 등의 스티렌계 단량체도 공중합 가능하다.

<21> 이와 같은 극성 단량체는 접착제에 응집력을 부여하고 접착력을 향상시키는 작용을 한다.

<22> (메타)아크릴계 에스테르 단량체를 기준으로 할 때 이와 공중합 가능한 극성 (메타)아크릴계 에스테르 단량체의 비율은 한정된 것은 아니지만 일반적으로 (메타)아크릴계 에스테르 단량체 100 중량부에 대해 1~20 중량부이다.

<23> 본 발명의 제조방법에 사용되는 상기 디아실계 과산화물 개시제로는 디-터셔 리-부틸 페옥사이드(Di-tert-Butyl peroxide), 디라우로일 페옥사이드(Dilauroyl peroxide), 디벤조일 페옥사이드 (Dibenzoyl peroxide), m -톨루일 벤조일 페옥사이드(m -Toluyl benzoyl peroxide), 디(3,5,5-트리메틸헥사노일) 페옥사이드 (Di(3,5,5-trimethylhexanoyl) peroxide), 디데카노일 페옥사이드 (Didecanoyl peroxide), 디스테아릴 페옥사이드(Distearyl peroxide) 등을 예로 들 수 있다. 특히 디라우로일 페옥사이드나 디벤조일 페옥사이드가 바람직하다.

<24> 상기 디아실계 과산화물 개시제는 단독으로 또는 2종 이상을 함께 사용하는 것도 가능하다. 상기 디아실계 과산화물 개시제의 양은 (메타)아크릴계 에스테르 단량체 조성물 100 중량부에 대하여 0.0001~1.0 중량부이며, 바람직하게는 0.001~0.1 중량부, 더욱 바람직하게는 0.004~0.05 중량부이다. 디아실계 과산화물 개시제의 양이 0.0001 중량부 미만이면 개시효율이 저하될 뿐 아니라 반응이 지속적으로 유지되는 현상이 나타나게 되고, 1.0 중량부를 초과하면 중합반응기내의 온도제어가 어려워지게 된다.

<25> 본 발명의 제조방법에 사용되는 상기 3급 아민계 조촉매로는 N,N' -디메틸 아닐린(N,N' -Dimethyl aniline), N,N' -디메틸- p -톨루이딘(N,N' -Dimethyl - p -toluidine), N,N' -디하이드록시에틸- p -톨루이딘(N,N' -Dihydroxyethyl- p -toluidine),

toluidine), N,N'-디하이드록시프로필-p-톨루이딘(N,N'-Dihydroxypropyl-p-toluidine), 4-(디메틸아미노)페네틸 알코올(4-(Dimethylamino)phenethyl alcohol), 4-(디메틸아미노)페닐 알코올(4-(Dimethylamino)phenyl alcohol) 등을 들 수 있다.

<26> 상기 3급 아민계 조촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 함께 사용하는 것도 가능하다. 상기 3급 아민계 조촉매는 디아실계 과산화물 개시제에 대하여 0.5~3.0 몰비로 사용되며 0.5 몰비 미만으로 사용할 경우에는 유기 과산화물의 충분한 개시가 어렵고, 3.0 몰비를 초과하여 사용할 경우에는 잔존하여 최종 제품의 품질저하를 일으킬 수 있다.

<27> 본 발명의 제조방법에 사용되는 상기 연쇄 이동제로는 티올기(-SH기)를 갖는 유기 화합물이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를들자면, 에틸 메르캅탄(Ethyl mercaptan), 부틸 메르캅탄(Butyl mercaptan), 헥실 메르캅탄(Hexyl mercaptan), 도데실 메르캅탄(Dodecyl mercaptan)과 같은 알킬 메르캅탄류, 페닐 메르캅탄(Phenyl mercaptan), 벤질 메르캅탄(Benzyl mercaptan)과 같은 티오페놀류, 티오글리콜산 (Thioglycolic acid), 3-메르캅토 프로피온산(3-Mercapto propionic acid), 티오살리실산 (Thiosalicylic acid)과 같은 카르복실기 함유 메르캅탄류, 2-메르캅토 에탄올(2-Mercapto ethanol), 3-메르캅토-1,2-프로판디올(3-Mercapto-1,2-propanediol)과 같은 수산기 함유 메르캅탄류 또는 펜타에리트리톨 테트라카스(3-mercpto)프로피오네이트 (Pentaerythritol tetrakis(3-mercpto)propionate)와 같이 상기의 기능기를 조합적으로 두개 이상 갖는 메르캅

탄류 등을 들 수 있다.

<28> 상기 연쇄 이동제는 (메타)아크릴계 에스테르 단량체 조성물 100 중량부에 대하여 0.005~5 중량부로 사용된다. 연쇄 이동제의 사용량이 0.005 중량부 미만이 라면 중합이 급격히 진행되는 동시에 반응기 내의 균일한 혼합이 이루어지지 않으며 중합체의 분자량이 너무 커지게 되는 경우가 있고, 5 중량부를 초과하면 중합속도가 느려지고 분자량이 너무 낮아져 최종 제품의 물성이 저하된다.

<29> 본 발명의 제조방법에는 중합억제제의 사용도 가능하다. 중합억제제로는 하이드로퀴논 (Hydroquinone), 4-메톡시페놀(4-methoxyphenol) 등과 같이 생성된 라디칼(radical)을 흡수하여 라디칼 반응을 정지 할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

<30> 본 발명의 제조방법에 있어서 반응온도는 디아실계 과산화물과 3급 아민류의 조촉매가 원활히 라디칼 생성을 할 수 있도록 방해되지 않은 한 낮을수록 좋다. 이러한 조건을 만족시키는 반응온도는 50~80°C이며 바람직하게는 60~75°C가 적당하다. 반응온도가 50°C미만인 경우에는 반응 속도가 너무 낮거나 라디칼의 형성이 어렵고, 80°C를 초과하는 경우에는 반응속도가 너무 빨라 최고발열온도가 너무 높게 나타나 폭주할 가능성이 높다.

<31> 그리고 반응 개시 후에는 개시제의 소비에 의한 반응계의 자기발열을 사용하게 되고 반응물의 최고발열온도는 100~160°C의 온도범위 내에 이르게 되며 바람직하게는 120~140°C이다. 반응계의 온도가 160°C를 넘게 된다면 자연적으로 열에 의한 라디칼 생성으로 반응이 폭주할 가능성이 높아지게 되고, 100°C미만이게 되면

최고발열 온도점 이후에도 시간에 따라 반응의 진행이 계속적으로 일어나 반응의 제어가 불가능하다. 최고발열 온도점 이후 반응물의 온도는 점차 자연적으로 낮아지게 되기 때문에 특별히 가온 및 냉각을 할 필요는 없으나, 필요하다면 가온 및 냉각을 할 수도 있다.

<32> 또한 최고발열온도에 도달하는데 걸리는 시간은 20분 이하로 짧게 하는 것이 좋다. 만일 최고발열온도에 도달하는데 걸리는 시간이 20분 이상이라면 비교적 느린 반응의 진행이라 볼 수 있다. 이러한 느린 반응 진행은 개시제의 소모속도를 더디게 하여 최고발열 온도점 이후에도 발열이 계속 진행되고 중합률이 꾸준히 상승하게 되며 점도가 너무 높아져 반응계의 제어가 어려워지게 된다.

<33> 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 (메타)아크릴 10~70%의 전환율을 가지는 부분중합된 아크릴 시럽의 형태이며, 반응후 필요에 따라 새로운 단량체로 회석하는 과정을 거칠 수 있다.

<34> 본 발명의 제조방법에 의하여 합성된 (메타)아크릴 시럽의 물성 평가 방법은 다음과 같다.

<35> 1. 고형분 농도의 측정

<36> 미리 계량해둔 알루미늄 접시에 시럽을 0.1~0.3g 정도 적하하여 그 질량을 쟁 뒤 130℃ 오븐에서 1시간 건조 후 질량을 재는 방식으로 고형분 농도를 측정한다.

<37> 2. 점도의 측정

<38> 브룩필드(Brookfield) 점도계를 이용하여 측정한다.

<39> 3. 분자량의 측정

<40> 다각도광산란검출시스템(multi-angle laser light scattering, GPC-Malls)

(제품명: Waytt DAWN EOS)에서 용매 테트라하이드로퓨란(THF) 을 이용해 0.8mL/분으로 측정한다.

<41> 이하, 본 발명의 이해를 돋기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<42> [실시예 1]

<43> 교반기와 질소가스 도입관, 온도센서, 콘덴서를 갖춘 4구(neck) 1리터 유리반응기에서 2-에틸 헥실 아크릴레이트(2-EHA) 570g과 아크릴산(AA) 30g 및 연쇄 이동제인 도데실 메르캅탄(n-DDM) 0.24g을 투입하고 질소기류를 사용해 용존 산소를 30분 동안 제거시키면서 반응온도를 70°C로 승온시켰다. 이후 3급 아민계 조축매로 4-(디메틸아미노)페네틸 알코올(DMAPA) 0.025g을 투입시켜 충분한 혼합에 이르게 한 뒤, 디아실계 파산화물 개시제인 디벤조일 퍼옥사이드(BPO) 0.036g을 투입시켜 반응을 개시하였다.

<44> 반응은 8분만에 최고발열온도가 125°C까지 상승하였다가 30분 후 개시전의 반응온도로 하강하였다. 이 후 반응액의 점도 상승은 없었으며 발열과 폭주의 현상

또한 나타나지 않았다.

<45> 1시간 후 냉각을 목적으로 상온의 2-에틸 헥실 아크릴레이트 285g과 아크릴산 15g을 투입하고, 중합 억제제로서 하이드로퀴논(HQ) 0.035g을 투입시켜 반응을 종료시켰다.

<46> 이렇게 하여 얻어진 부분중합 시럽의 고형분 농도는 49.9%였으며 점도는 10,800 센티포아즈(cP), 분자량은 350,000으로 나타났다.

<47> [실시예 2]

<48> 실시예 1과 같은 반응기에 부틸 아크릴레이트(BA) 570g과 아크릴산(AA) 30g 및 도데실 메르캅탄(n-DDM) 0.24g을 투입하였고 반응온도를 60°C로 하고 디라우로일 페옥사이드(LPO) 개시제 0.06g을 사용한 것과 냉각을 목적으로 상온의 부틸 아크릴레이트 285g과 아크릴산 15g을 투입한 것을 제외하고는 나머지 조건들을 실시예 1과 동일하게 하여 반응을 실시하였다.

<49> 반응은 6분만에 최고발열온도 120°C까지 상승하였다가 30분 후 개시전의 반응온도로 하강하였다. 이 후 반응액의 점도 상승은 없었으며 발열과 폭주의 현상 또한 나타나지 않았다. 이렇게 하여 얻어진 부분중합 시럽의 고형분 농도는 50.0%였고 점도는 11,000 센티포아즈(cP)였으며 분자량은 350,000이었다.

<50> [실시예 3]

<51> 실시예 1과 같은 반응기에 같은 종류의 모노머를 같은 양만큼 사용하고 연쇄 이동제로 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토)프로피오네이트 0.58g을 투입하고 개시제 디벤조일 페옥사이드를 0.036g을 사용하고 3급 아민계 조촉매인 N,N'-디메틸-p-톨루이딘(DMT) 0.020g 투입한 것을 제외하고는 나머지 조건들을 실시예 1과 동일하게 하여 반응을 실시하였다.

<52> 반응은 8분만에 최고발열온도 122°C까지 상승하였다가 30분 후 개시전의 반응온도로 하강하였다. 이 후 반응액의 점도 상승은 없었으며 발열과 폭주의 현상 또한 나타나지 않았다. 이렇게 하여 얻어진 부분증합 시럽의 고형분 농도는 47.8%였고, 점도는 7,700 센티포아즈(cP)였으며 분자량은 330,000이었다.

<53> [실시예 4]

<54> 실시예 1과 같은 반응기에 아크릴산(AA)을 사용하지 않고 2-에틸 헥실 아크릴레이트(2-EHA) 600g만을 사용한 것을 제외하고는 동일한 반응을 수행하였다.

<55> 반응은 8분만에 최고발열온도 126°C까지 상승하였다가 30분 후 개시전의 반응온도로 하강하였다. 이 후 반응액의 점도 상승은 없었으며 발열과 폭주의 현상 또한 나타나지 않았다. 이렇게 하여 얻어진 부분증합 시럽의 고형분 농도는 47.2%였고 점도는 8,000 센티포아즈(cP)였으며 분자량은 360,000이었다.

<56> [비교예 1]

<57> 실시 예 1에 있어서 조촉매로서 3급 아민계 조촉매를 사용하지 않은 것을 제외하고는 동일한 반응을 수행하였다. 반응은 10분 후에 최고발열온도에 이르게되나 그 온도는 76°C로 매우 낮았으며, 이후 반응의 진행이 계속되어 점도의 상승이 계속해서 일어나 교반 불능상태로 되어 반응을 강제적으로 중지시켰다.

<58> [비교예 2]

<59> 실시 예 1에 있어서 3급 아민계 조촉매 4-(디메틸아미노)페네틸 알코올(DMAPA)을 개시제인 디벤조일 페록사이드에 대하여 0.4 몰비인 0.010g 사용한 것을 제외하고는 동일한 반응을 수행하였다. 반응은 20분 후에 최고발열온도에 이르게되나 그 온도는 95°C로 낮았으며, 이후 반응의 진행이 계속되어 점도의 상승이 계속해서 일어나 교반 불능상태로 되어 반응을 강제적으로 중지시켰다.

<60> [비교예 3]

<61> 실시 예 1에 있어서 3급 아민계 조촉매 4-(디메틸아미노)페네틸 알코올(DMAPA)을 개시제인 디벤조일 페록사이드에 대하여 3.5 몰비인 0.088g을 사용한 것을 제외하고는 동일한 반응을 수행하였다. 반응의 진행은 매우 느렸고 과량의 아민에 의한 황변이 나타났다.

<62> [비교예 4]

<63> 실시예 1에 있어서 그 반응온도를 90°C로 바꾼 것을 제외하고는 동일한 반응을 수행하였다. 반응은 4분내에 170°C에 도달하고 반응온도가 좀처럼 하강하지 않고 발열을 계속하였으며, 단량체의 휘발로 인한 포그가 나타나고, 교반 불량의 상태로 되어 반응을 강제적으로 중지시켰다.

<64> [비교예 5]

<65> 실시예 1에 있어서 그 연쇄 이동제를 투입하지 않은 것을 제외하고는 동일한 반응을 수행하였다. 반응은 8분내에 170°C에 도달하고 반응온도는 30분내에 개시전의 반응온도로 하강하였으나 점도가 너무 높아 교반 불량의 상태로 되어 반응을 강제적으로 중지시켰다.

【발명의 효과】

<66> 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 의한 (메타)아크릴 시럽의 제조 방법은 괴상 중합시에도 반응이 폭주되지 않고 분자량 조절이 용이하며 교반 불량이 없이 고분자량 (메타)아크릴 시럽의 형성이 가능하다.

<67> 본 발명에 의한 (메타)아크릴 시럽의 제조 방법은 중합의 개시 이후에는 반응계의 발열을 이용함으로써 짧은 시간 내에 개시제의 급격한 분해 및 정지 반응과 함께 최고발열 온도점을 가지며, 이후 반응이 더 이상 진행되지 않아 안정적으로 부분중합된 (메타)아크릴 시럽을 제조하는 것이 가능하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

과상 중합에 의해 (메타)아크릴 시럽을 제조하는 방법에 있어서,

- a) (메타)아크릴계 에스테르 단량체 100중량부;
- b) 연쇄이동제 0.005~5중량부;
- c) 디아실계 과산화물 개시제 0.0001~1.0중량부; 및
- d) 상기 c)에 대해 0.5~3.0 몰비의 3급 아민계 조촉매

를 사용하고, 50~80°C에서 중합반응을 개시하는 것을 특징으로 하는 (메타)아크릴 시럽의 제조방법.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 디아실계 과산화물 개시제는 디-터셔리-부틸 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, m-톨루일 벤조일 퍼옥사이드, 디(3,5,5-트리메틸헥사노일) 퍼옥사이드, 디데카노일 퍼옥사이드 및 디스테아릴 퍼옥사이드로 이루어진 군에서 1이상 선택된 것임을 특징으로 하는 (메타)아크릴 시럽의 제조방법.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 3급 아민계 조촉매가 N,N'-디메틸 아닐린, N,N'-디메틸-p-톨루이딘, N,N'-디하이드록시에틸-p-톨루이딘, N,N'-디하이드록시프로필-p-톨루이딘, 4-(디메틸아미노)페네틸 알코올 및 4-(디메틸아미노)페닐 알코

올로 이루어진 군에서 1이상 선택된 방향족 3급 아민계 화합물임을 특징으로 하는 (메타)아크릴 시럽의 제조방법.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 반응개시 후 20분 이내에 반응물의 최고발열온도인 100~160°C에 이르게 되는 것을 특징으로 하는 (메타)아크릴 시럽의 제조방법.

【청구항 5】

제 1항에 있어서, 10~70%의 전환율을 가지는 부분중합된 (메타)아크릴 시럽을 제조하는 것을 특징으로 하는 (메타)아크릴 시럽의 제조방법.